

УДК 532; 533, 536

A. B. Затовский, Ю. А. Куприянова

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

К теории ориентационного броуновского движения анизотропных частиц в куэттовом потоке

Изучено поведение временных корреляционных функций ориентационного движения осесимметричных частиц и частотных спектров этих корреляционных функций в жидкости со стационарным течением Куэтта. Тепловые изменения ориентации эллипсоида описывались стохастическим уравнением с вектором угловой скорости, содержащим дополнительный регулярный вклад за счет неоднородного потока. Анализ поведения спектральных функций ориентационного движения проведен на основе ранее развитого авторами метода. Наличие ориентирующего внешнего поля приводит к дуплетной структуре спектров.

Введение

Ориентационное движение частиц дисперсной системы сказывается на результатах широкого круга физических исследований и описания таких явлений, как ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонансы, релеевское и комбинационное рассеяние, инфракрасное поглощение света, диэлектрическая релаксация и др.[1,2]. Во многих случаях однозначная интерпретация, например, спектров рассеяния света затруднительна. Поэтому очень важными являются опыты по рассеянию света в неоднородных внешних полях, управлять которыми можно в лабораторных условиях. Контролируемые изменения поля приводят к расщеплению, сдвигам и деформациям контуров линий рассеяния. В настоящем сообщении проведено теоретическое изучение ориентационного броуновского движения разбавленных растворов анизотропных частиц в ламинарном потоке с постоянным градиентом скорости (в куэттовом потоке). В этом случае спектр корреляционных функций ориентационного движения содержит дополнительные линии, положением которых можно управлять путем изменения величины градиента скорости. Показательными являются результаты эксперимента [3] по исследованию раствора макромолекул бактерий *e — coli* в потоке с постоянным градиентом скорости методом оптического смешения. Преимущество такого метода перед традиционными [1,4] гидродинамическими, седиментационными, оптическими и другими в том, что он позволяет быстро и с большой точностью получить информацию о системе. По постановке эти опыты наиболее близки динамооптическому эффекту Максвелла, с той разницей, что кроме ориентирующего действия потока изучается также и динамическое поведение асимметричных по форме

частиц в потоке. В итоге можно получить большую информацию, чем методом двойного лучепреломления.

Спектральная интенсивность рассеянного света определяется комбинацией фурье-образов корреляционных функций (далее КФ) [5,6], составленных из сферических гармоник от углов Эйлера, определяющих ориентацию собственной системы отсчета относительно лабораторной

$$\Psi_{MK}^{(2)}(t) = \langle D_{MK}^{(2)}(t) D_{MK}^{(2)*}(0) \rangle. \quad (1)$$

Если крупную макромолекулу аппроксимировать эллипсоидом, то эти корреляционные функции в равновесной жидкости известны из хорошо развитой теории броуновского вращения [5-7]. Изучение же корреляционных функций (1) даже в случае простейшего течения Куэтта в жидкости сильно затруднено [1,8,9].

Корреляции ориентации и вращения в неоднородной жидкости

Пусть макромолекула имеет форму эллипса вращения. Изменение ориентации макромолекулы связано лишь с ее вращением, т.е. с вектором угловой скорости. Угловая же скорость состоит из двух членов — систематического вклада за счет ориентирующего действия неоднородного потока жидкости и случайного дезориентирующего броуновского движения. Регулярная составляющая угловой скорости эллипса давно найдена путем решения граничной задачи об обтекании его неоднородным потоком с постоянным градиентом скорости [10]. Обозначим симметричную и антисимметричную части тензора градиента скорости течения жидкости символами γ_{ms} и ω_{ms} соответственно. Тогда угловая скорость вращения эллипса определяется выражением

$$\Omega_i^0 = -\lambda \varepsilon_{ilm} n_l \gamma_{ms} n_s + \omega_i, \quad (2)$$

где \vec{n} — единичный орт вдоль оси симметрии, $\lambda = (b_{\parallel}^2 - b_{\perp}^2)/(b_{\parallel}^2 + b_{\perp}^2)$, b_{\parallel} и b_{\perp} — полуоси эллипса, $\vec{\omega}$ — вектор, дуальный тензору ω_{ms} , ε_{ilm} — единичный антисимметричный тензор. Параметр λ характеризует анизотропию частицы, при $\lambda = -1$ это тонкий диск, $\lambda = 0$ — сфера, $\lambda = 1$ — тонкая игла. Ограничимся течением, имеющим лишь одну составляющую скорости $V_x = \Gamma y$. Вектор (2) в этом случае имеет декартовы компоненты

$$\vec{\Omega}^0 = \left(\frac{1}{2} \lambda \Gamma n_1 n_2, -\frac{1}{2} \lambda \Gamma n_2 n_3, \frac{\Gamma}{2} + \frac{\Gamma \lambda}{2} (n_2^2 - n_1^2) \right). \quad (3)$$

Перейдем к комплексным ортогональным компонентам сферического вектора [11], представив эти компоненты через функции Вигнера от углов Эйлера

$$\Omega_\mu^0 = \omega_\mu + \sum_{\alpha=-2}^2 a_{\mu\alpha} D_{\alpha 0}^{(2)}, \quad \mu = -1, 0, 1. \quad (4)$$

Здесь $\omega_\mu = \Gamma \delta_{\mu 0} / 2$ и введена матрица с элементами

$$\begin{pmatrix} a_{-1\alpha} \\ a_{0\alpha} \\ a_{1\alpha} \end{pmatrix} = -\frac{\lambda \Gamma}{2\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

В качестве внешнего поля, задающего неоднородные условия при движении примесных макромолекул, можно выбрать постоянное электрическое поле. В этом случае на неполярные макромолекулы со стороны электрического поля (направленного вдоль оси z лабораторной системы координат) действует вращательный момент, и регулярная часть угловой скорости имеет компоненты [12]

$$\vec{\Omega}^0 = (-\sigma E^2 n_2 n_3, \quad \sigma E^2 n_1 n_3, \quad 0), \quad (6)$$

с коэффициентом σ , определяющим геометрические параметры макромолекулы и анизотропию поляризуемости. Этот результат легко записывается в терминах углов Эйлера в таком же, как и (4), виде, но матрица имеет другие элементы. Детальное изучение ориентационного движения эллипсоида вращения с наведенным дипольным моментом во внешнем электрическом поле было проведено с участием одного из нас ранее, и отражено в публикациях [13,14]. Здесь же мы воспользуемся этими результатами для анализа ориентационного движения примесных макромолекул в куэттовом потоке.

Будем исходить из уравнений Ланжевена, описывающих изменение функций Вигнера ориентационных переменных эллипсоида из-за его вращения с конечной угловой скоростью [11]

$$\frac{d}{dt} D_{MK}^{(l)}(t) = -i \sum_{\lambda, \rho} \left[\Omega_\lambda^0(t) + \Omega_\lambda^r(t) \right] D_{M\rho}^{(l)}(t) \langle l\rho | I_\lambda | lK \rangle. \quad (7)$$

Здесь $\Omega_\lambda^0(t)$ и $\Omega_\lambda^r(t)$ — соответственно компоненты регулярной и случайной составляющей угловой скорости в подвижной системе отсчета, закрепленной с телом, а $\langle \dots | I | \dots \rangle$ — матричные элементы проекций на те же оси оператора вращения (углового момента), измеряемого в единицах \hbar .

Используя теперь метод и приближения работ [13,14] и свойства матричных элементов оператора вращения, можно получить интегро-дифференциальное уравнение для КФ (1) примесных осесимметричных частиц в жидкости с куэттовым течением. Громоздкие выкладки здесь мы не приводим,

однако отметим, что регулярная составляющая угловой скорости (4) определяется тоже через функции Вигнера, так что уравнение оказывается незамкнутым, поскольку КФ билинейных функций Вигнера “цепляется” за КФ, составленные из четырех сферических функций. Приближенное расщепление четверных корреляционных функций через бинарные приводит к нелинейному интегро-дифференциальному уравнению

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Psi_{MK}^{(l)}(t) = & -\frac{l(l+1)-K^2}{3\tau_\Gamma^2} \int_0^t dt' \Psi_{10}^{(2)}(t-t') \Psi_{MK}^{(l)}(t') - \\ & - (\delta_{1,M} + \delta_{-1,M}) \delta_{2,l} \delta_{0,K} \frac{l(l+1)-K^2}{6\tau_\Gamma^2} \times \\ & \times \left[\int_0^t dt' \Psi_{10}^{(l)}(t-t') \Psi_{1K}^{(l)}(t') - t \Psi_{1K}^{(l)}(t) \Psi_{1K}^{(l)}(0) \right] - \frac{1}{\tau_{IK}} \Psi_{IK}^{(l)}(t), \end{aligned} \quad (8)$$

где выражения для характерного времени τ_Γ изменения ориентации частицы в куттловом потоке и для времени релаксации τ_{IK} ее ориентации вследствие теплового движения имеют следующий вид

$$\frac{1}{\tau_\Gamma} = \frac{|\lambda| \Gamma}{2\sqrt{3}}, \quad \frac{1}{\tau_{IK}} = l(l+1)\Theta_1 + K^2(\Theta_3 - \Theta_1). \quad (9)$$

Здесь Θ_i — главные значения тензора вращательной диффузии частицы. Отметим, что уравнение (8) получено в предположении малости характерного времени релаксации угловой скорости τ_Ω по сравнению с временем релаксации τ_{IK} ориентации частицы, $\tau_\Omega \ll \tau_{IK}$. Такое предположение позволило нам рассматривать уравнение (7) как стохастическое дифференциальное уравнение с быстро меняющимся возмущением $\Omega_\lambda^r(t)$, так что уравнение (8) для КФ (1) является справедливым в первом приближении по имеющемуся малому параметру τ_Ω / τ_{IK} . Предположение малости характерного времени релаксации угловой скорости по сравнению с ориентационным временем релаксации означает, что теория может быть применена только к плотным средам, в которых вращательная релаксация происходит намного быстрее, чем ориентационная. В рассматриваемом случае дисперсной системы взвешенных в жидкости частиц это предположение хорошо обосновано.

Спектры корреляционных функций ориентаций макромолекул в куттловом потоке

В дальнейшем ограничимся изучением спектральных свойств корреляционных функций с индексами $l = 2$, $K = 0$ и $M = 0, \pm 1, \pm 2$. Решение ин-

тегро-дифференциального уравнения удобно искать в виде одностороннего Фурье — представления корреляционных функций:

$$\tilde{\Psi}_{MK}^{(l)}(\omega) = \int_0^{\infty} dt \Psi_{MK}^{(l)}(t) \exp(i\omega t). \quad (10)$$

В этом случае получим

$$\begin{aligned} -i\omega \tilde{\Psi}_{MK}^{(l)}(\omega) - \tilde{\Psi}_{MK}^{(l)}(0) &= -\frac{l(l+1)-K^2}{3\tau_{\Gamma}^2} \tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(\omega) \tilde{\Psi}_{MK}^{(2)}(\omega) - \\ &\quad - (\delta_{1,M} + \delta_{-1,M}) \delta_{2,l} \delta_{0,K} \frac{l(l+1)-K^2}{6\tau_{\Gamma}^2} \times \\ &\quad \times \left[\tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(\omega) \tilde{\Psi}_{1K}^{(2)}(\omega) - \frac{\partial \tilde{\Psi}_{1K}^{(2)}(\omega)}{\partial(-i\omega)} \tilde{\Psi}_{1K}^{(l)}(0) \right] - \frac{1}{\tau_{IK}} \tilde{\Psi}_{MK}^{(l)}(\omega). \end{aligned} \quad (11)$$

Для спектров КФ $\tilde{\Psi}_{00}^{(2)}(\omega)$, $\tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(\omega)$ и $\tilde{\Psi}_{20}^{(2)}(\omega)$ имеем следующую замкнутую систему уравнений

$$\tilde{\Psi}_{00}^{(2)}(\omega) = \frac{\Psi_{00}^{(2)}(0)}{-i\omega + \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{2}{\tau_{\Gamma}^2} \tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(\omega)}, \quad (12)$$

$$\tilde{\Psi}_{20}^{(2)}(\omega) = \frac{\Psi_{20}^{(2)}(0)}{-i\omega + \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{2}{\tau_{\Gamma}^2} \tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(\omega)}, \quad (13)$$

$$\frac{\Psi_{10}^{(2)}(0)}{\tau_{\Gamma}^2} \frac{\partial \tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(\omega)}{\partial(i\omega)} + \left(-i\omega + \frac{1}{\tau_{20}} \right) \tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(\omega) + \frac{3}{\tau_{\Gamma}^2} [\tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(\omega)]^2 = \Psi_{10}^{(2)}(0). \quad (14)$$

Решение этой системы уравнений сводится к интегрированию нелинейного дифференциального уравнения первого порядка (14). Это уравнение может быть проинтегрировано как численно, так и аналитически в квадратурах. Введем следующие безразмерные комплексные величины

$$\begin{aligned} x &= \left(-i\omega + \frac{1}{\tau_{20}} \right) \frac{\tau_{\Gamma}}{\sqrt{\Psi_{10}^{(2)}(0)}} = \frac{1}{\sqrt{G}} (-i\omega \tau_{20} + 1), \\ z(x) &= -\frac{3}{\tau_{\Gamma} \sqrt{\Psi_{10}^{(2)}(0)}} \tilde{\Psi}_{10}^{(2)}(\omega), \end{aligned} \quad (15)$$

где безразмерный параметр G зависит от величины градиента скорости течения Куэтта

$$G = \left(\tau_{20} / \tau_\Gamma \right)^2 \Psi_{10}^{(2)}(0). \quad (16)$$

В переменных x и $z(x)$ дифференциальное уравнение (14) является частным случаем уравнения Риккати

$$\frac{d}{dx} z(x) + z^2(x) = xz(x) + 3 \quad (17)$$

с дополнительным условием

$$z(0) = -\frac{3}{\tau_\Gamma \sqrt{\Psi_{10}^{(2)}(0)}} \int_0^\infty dt \Psi_{10}^{(2)}(t) = -\frac{3}{\sqrt{\Psi_{10}^{(2)}(0)}} \frac{\tau_\vartheta}{\tau_\Gamma}. \quad (18)$$

Здесь время $\tau_\vartheta (\Gamma \neq 0)$ имеет смысл времени релаксации корреляционной функции $\Psi_{10}^{(2)}(t)$ ориентационных переменных. Для построения спектров КФ проще проводить количественный расчет функций $\Psi_{00}^{(2)}(\omega)$, $\Psi_{10}^{(2)}(\omega)$ и $\Psi_{20}^{(2)}(\omega)$ численным интегрированием системы уравнений (12) — (14) в безразмерных переменных

$$\tilde{\omega} = \omega \tau_{20}, \quad \tilde{\Psi}_0 = \tilde{\Psi}_{00}^{(2)} / \tau_{20}, \quad \tilde{\Psi}_1 = \tilde{\Psi}_{10}^{(2)} / \tau_{20}, \quad \tilde{\Psi}_2 = \tilde{\Psi}_{20}^{(2)} / \tau_{20}. \quad (19)$$

В этом случае уравнение (17) принимает вид

$$\frac{\partial \tilde{\Psi}_1}{\partial(i\tilde{\omega})} = -3 \left[\tilde{\Psi}_1(\tilde{\omega}) \right]^2 + \frac{1 - (1 - i\tilde{\omega})\tilde{\Psi}_1(\tilde{\omega})}{G}, \quad (20)$$

и после выделения вещественной и мнимой частей функции $\tilde{\Psi}_1 = \tilde{\Psi}_1' + i\tilde{\Psi}_1''$ можно записать в виде системы двух дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\Psi}_1'}{\partial \tilde{\omega}} &= 6\tilde{\Psi}_1' \tilde{\Psi}_1'' + \frac{\tilde{\Psi}_1'' - \tilde{\omega}\tilde{\Psi}_1'}{G}, \quad \frac{\partial \tilde{\Psi}_1''}{\partial \tilde{\omega}} = \\ &= -3 \left[(\tilde{\Psi}_1')^2 - (\tilde{\Psi}_1'')^2 \right] + \frac{1 - \tilde{\Psi}_1' - \tilde{\omega}\tilde{\Psi}_1''}{G} \end{aligned} \quad (21)$$

с условиями

$$\tilde{\Psi}_1'(0) = \frac{\tau_\vartheta(\Gamma \neq 0)}{\tau_{20}(\Gamma = 0)} \approx 1, \quad \tilde{\Psi}_1''(0) = 0. \quad (22)$$

Времена релаксации ориентационного движения в отсутствии течения τ_{20} и при его наличии $\tau_\vartheta (\Gamma \neq 0)$ не идентичны, другими словами, значение коэффициента вращательной диффузии меняется с изменением неоднородности. Явный вид этой зависимости при произвольных значениях градиента течения установить пока не удалось.

Алгебраические уравнения (12) и (13) для Фурье образов корреляционных функций $\Psi_{00}^{(2)}(\omega)$ и $\Psi_{20}^{(2)}(\omega)$ в безразмерных переменных принимают простой вид

$$\tilde{\Psi}_0(\tilde{\omega}) = \tilde{\Psi}_2(\tilde{\omega}) = \frac{1}{1 - i\tilde{\omega} + 2G\tilde{\Psi}_1(\tilde{\omega})}. \quad (23)$$

Результаты численного интегрирования уравнений (21) и спектров (23) представлены графически на рисунках. На рис. 1 приведена зависимость вещественной части Фурье образа корреляционной функции $\tilde{\Psi}_0$ от безразмерной частоты $\tilde{\omega}$ для пяти разных значений безразмерного параметра G , зависящего от величины градиента скорости течения. В отсутствии поля скорости спектр функции $\tilde{\Psi}_0$ является лоренцианом с полушириной $\Delta\omega = 1/\tau_{20}$. Спектр же вещественной части корреляционной функции $\tilde{\Psi}_0(\tilde{\omega})$ при наличии неоднородности имеет дополнительный максимум, сильно зависящий от величины G . На рис. 2 приведены аналогичные зависимости вещественной части функции $\tilde{\Psi}_1(\tilde{\omega})$.

Таким образом, с помощью развитого нами метода удалось получить спектры КФ ориентационного движения разбавленным раствором эллипсоидальных частиц при наличии градиента скорости течения Куэтта. Наличие неоднородности меняет характер броуновского вращения эллипсоидов, что сказалось на форме спектра. Зависимость линии спектра от частоты уже не является лоренцевой, а имеет тонкую структуру в виде локальных максимумов. Положение по оси частот и пикивая интенсивность дополнительных максимумов зависят от величины градиента скорости течения, что дает возможность контролировать эти изменения внешними условиями.

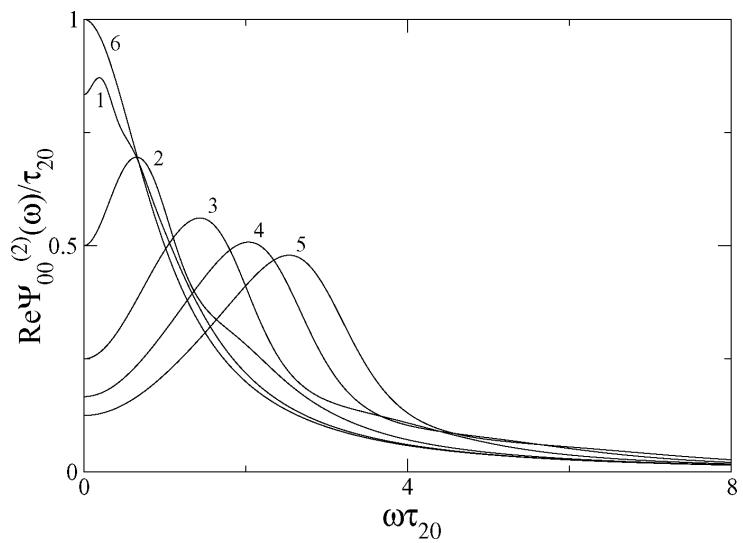


Рис. 1

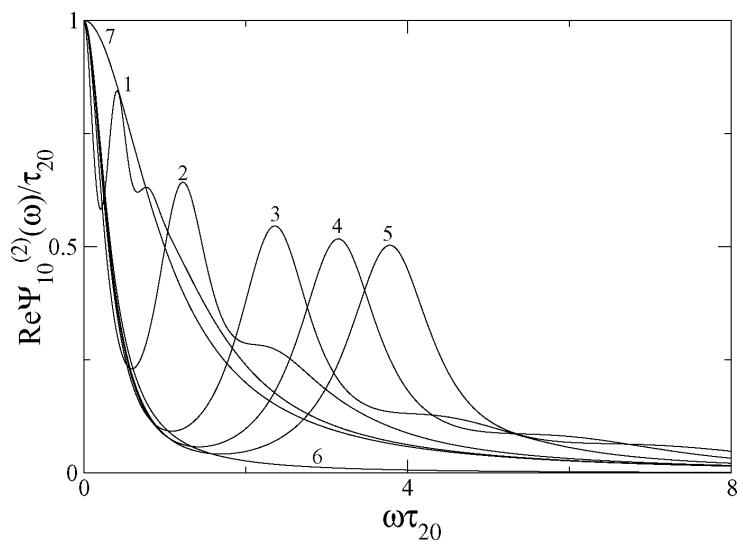


Рис. 2

Литература

1. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. — М.: Наука, 1964.
2. Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. — М.: Мир, 1987.
3. Ломакин А.В., Носкин В.А. Изучение формы частиц методом оптического смешения // Письма в ЖЭТФ — 1978. Т.28. С. 592-5961.
4. Doppke H., Heller W. Light scattering of flow oriented nonspherical particles // J. Phys. Chem. — 1979. V. 83. P.1717-1727.
5. Валиев К.А., Иванов Е.Н. Вращательное броуновское движение // Успехи физических наук — 1973. Т.109. С.31-64.
6. Berne B.J., Pecora R. Dynamic light scattering. — Florida, 1990.
7. Штокман М.И. Спектроскопия рассеянного света в биологии и биофизике // Автометрия — 1980. №1. С.85-98.
8. Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. — М.: Наука, 1978.
9. Hinch E., Leal L. Constitutive equations in suspension mechanics // J.Fluid Mech. — 1976. V.76. P.187-208.
10. Jeffery G.B. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid // Proc.Roy.Soc.A. 1922. V.102. P.161-169.
11. Давыдов А.С. Возбужденные состояния атомных ядер . — М.: Наука, 1967.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982.
13. Затовский А.В., Кирилюк А.В. Релеевское рассеяние света суспензией анизотропных частиц во внешнем электрическом поле // Физика аэrodисперсных систем — 2003. В.40. С. 253-262.
14. Кирилюк А. В., Затовський О. В. До теорії деполяризованого розсіювання світла броунівськими частинками у зовнішньому електричному полі // Укр фізичн журнал — 2004. Т.49 — С. 570-572.

O. V. Затовський, Ю. А. Купріянова
**До теорії орієнтаційного броунівського руху анізотропних
частинок в кутевому потоці**

АНОТАЦІЯ

Вивчена поведінка часових кореляційних функцій орієнтаційного руху осесиметричних частинок та частотних спектрів цих кореляційних функцій у рідині зі стаціонарною течією Куетта. Теплові зміни орієнтації еліпсоїда описувались стохастичним рівнянням з вектором кутової швидкості, який мав додатковий регулярний вклад за рахунок неоднорідного потоку. Аналіз поведінки спектральних функцій орієнтаційного руху проведено на основі розвитого авторами методу. Наявність орієнтаційного зовнішнього поля приводить до дуплетної структури спектрів.

Zatovsky A.V., Kupriyanova J. A.
**To the theory of orientation Brownian motion of anisotropic
particles in a Couette flow**

SUMMARY

The behaviour of time-correlation functions of orientation motion of axisymmetric particles and frequency spectrum of these correlation functions in a liquid with stationary Couette flow is investigated. The thermal changes of orientation of ellipsoid were described by the stochastic equation with a vector of angular velocity containing the additional regular contribution due to a heterogeneous flow. The analysis of behaviour of spectral functions of orientation motion is carried out on a basis developed by the authors. The presence of an orientation external field results to doublet structure of spectra.